Journal of Organometallic Chemistry
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
Printed in The Netherlands

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES COMPLEXES TÉTRAÉTHYLZINCATE DE CALCIUM, STRONTIUM ET BARYUM*

F. KAUFMANN**, A. GERAUDELLE, B. KAEMPF, F. SCHUÉ, A. DELUZARCHE ET A. MAILLARD

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Laboratoire associé au C.N.R.S. No 81, Institut de Chimie, 1, rue Blaise Pascal, Strasbourg (France)

(Reçu le 24 février 1970)

SUMMARY

$MZnEt_4$ complexes, in which M = Ca, Ba, Sr, were studied by NMR spectroscopy, cryoscopy and UV spectroscopy, and the nature of these compounds in solution was elucidated. Exchange phenomena were observed. NMR spectroscopy provided evidence for the presence of $CaEt_2$ in cyclopentane solution, as well as for delocalization of valence electrons, which was explained on the basis of the electron-deficient bond theory. A tetrahedral structure for the $ZnEt_4^{2-}$ was proposed.

RÉSUMÉ

L'étude des complexes $MZnEt_4$ (M = Ca, Sr, Ba) par RMN, cryoscopie et UV a permis de définir la nature de ces composés en solution. Des phénomènes d'échange ont été observés. Nous avons mis en évidence, à l'aide de la RMN, d'une part, un composé dialcoylé du calcium, en solution dans le cyclopentane, d'autre part, une délocalisation des électrons de valence, expliquée sur la base de la théorie des liaisons déficientes en électrons.

L'hypothèse d'une structure tetraédrique de l'ion $ZnEt_4^{2-}$ a été avancée avec le maximum d'arguments.

INTRODUCTION

De nombreux travaux ont été consacrés aux composés organiques des métaux alcalino-terreux. Le magnesium et le béryllium, éléments à part dans ce deuxième Groupe de par leur réactivité et leurs propriétés, donnent de nombreux composés organométalliques bien connus et fort étudiés[1].

Depuis quelques années, plusieurs auteurs s'intéressent également aux réactions d'échange que peuvent donner les dialcoyl métaux des Groupes IIa et IIb[2,3]. La préparation de dérivés dialcoylés du calcium, strontium et baryum se limite à la

* Première partie d'une thèse de doctorat ès Sciences physiques par F. Kaufmann, présentée devant un jury de la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg le 8 novembre 1969.

** Nouvelle adresse: Dow Chemical, Horgen (Canton de Zürich), Suisse.

tentative de Payne et Sanderson[4]. Toutefois, un doute subsiste quant à l'état de pureté des composés diméthylés obtenus.

Nous avons porté notre choix sur un complexe de coordination de formule $MZnEt_4$ (M = Ca, Sr, Ba), préparé par Gilman et coll.[5,6,7], essentiellement en vue de l'étude des réactions de métallation. Ce système présente l'avantage d'être parfaitement soluble et relativement stable, permettant ainsi une étude physico-chimique assez aisée.

Wanklyn[8] réalisa, en 1858, la première préparation d'un complexe donneur–accepteur d'électrons, à savoir $NaZnEt_3$. Depuis, l'introduction du concept de liaison déficiente en électrons ou liaison multicentrée[9,10] a été très fertile pour l'étude des composés organométalliques des trois premiers Groupes. Les molécules organométalliques des Groupes I, II et III ont en effet une tendance, plus ou moins marquée, à combler leur déficience électronique par une mise en commun des électrons avec une ou plusieurs autres molécules.

S'il s'agit de molécules de même espèce, nous parlons d'association, si la molécule organométallique se coordonne avec un autre composé lui-même déficient en électrons ou possédant au contraire un doublet électronique libre, nous avons formation d'un complexe donneur-accepteur d'électrons, appelé complexe "at"[11,12].

Considérons l'exemple qui nous intéresse, celui des dialcoylzincs.

Ces composés organiques du zinc possèdent des liaisons à 180° du type hybride *sp*. L'occupation des orbitales est schématisée par:

Des orbitales *p* à basse énergie restant disponibles, il s'offre deux possibilités de formation de complexes:

—par hybridation sp^2 (coordination d'un ligand monofonctionnel, structure plane);

—par hybridation sp^3 (coordination d'un ligand bi- ou de deux ligands monofonctionnels, structure tétraédrique).

La tendance des différents dialcoylzincs à former des complexes "at" est fonction de l'électronégativité (*E*) et des effets stériques des radicaux alcoyles. Ainsi, le diméthylzinc donne plus facilement des liaisons de coordination que les dialcoylzincs supérieurs[13] ($E_{Me} = 2.13$ contre $E_{Et} = 2.10$).

Mais ce sont surtout les effets stériques qui jouent un rôle important; dans $ZnEt_2(OMe)_2$ par exemple, il y a empêchement de la libre rotation des radicaux éthyles[10]. A partir du dibutylzinc, pratiquement seules les bases de Lewis très fortes, comme la pyridine, les phosphines ou les diamines tertiaires, peuvent servir de donneurs d'électrons.

Nous allons maintenant essayer, au moyen des mesures physiques et des observations effectuées, d'élucider le comportement des complexes $MZnEt_4$ en solution.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES COMPLEXES $MZnEt_4$ (M = Ca, Sr, Ba)

Les solutions de $MZnEt_4$, dans les solvants aliphatiques, aromatiques et dans

UNIV. LEIDEN BIBL.

les éthers, possèdent une coloration marquée. Cette coloration est probablement due à la délocalisation des électrons sur toutes les orbitales disponibles. La couleur varie avec la nature du métal et son intensité croît avec le numéro atomique.

En effet, nous observons les couleurs suivantes: $CaZnEt_4$: jaune-orange, $SrZnEt_4$: jaune-brun et $BaZnEt_4$: rouge-brun.

En ajoutant de la pyridine à une solution de $MZnEt_4$ dans le benzène ou l'éther, nous observons la formation d'un précipité rouge vif contenant quatre molécules de pyridine pour une molécule de $MZnEt_4$. Il est donc probable que la pyridine, en tant que très fort donneur d'électrons, précipite $ZnEt_2 \cdot (C_5H_5N)_2$ et $MEt_2 \cdot (C_5H_5N)_2$[1]. Le sulfure de carbone donne un précipité rouge analogue. L'acétonitrile et le diméthoxyéthane donnent une couleur jaunâtre aux complexes alcalino-terreux. Cette décoloration semble indiquer la formation de complexes stables. La stabilité de $MZnEt_4$ dans les solvants (aliphatiques, aromatiques et certains éthers) est variable.

Les complexes $CaZnEt_4$ et $SrZnEt_4$ déposent, après évaporation du solvant, une poudre jaune facilement soluble dans tous les solvants.

Soumis au même traitement, $BaZnEt_4$ forme un résidu qui ne se redissout plus. De même en refroidissant fortement une solution de $BaZnEt_4$, il se forme un précipité insoluble à chaud.

Les solutions de $CaZnEt_4$ et de $SrZnEt_4$ peuvent être conservés plusieurs semaines à froid et à l'abri de la lumière sans qu'il y ait de dépôt de métal ou d'un précipité insoluble.

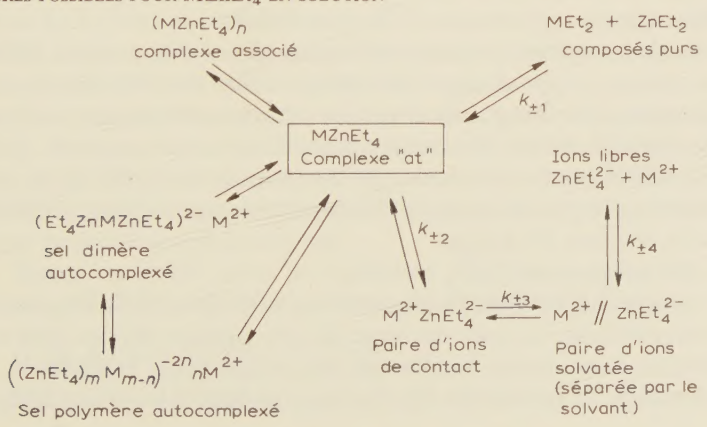
Nous constatons une variation logique et prévisible: stabilité de $CaZnEt_4 \geqslant SrZnEt_4 \gg BaZnEt_4$. En effet, l'instabilité d'un édifice moléculaire croît avec l'augmentation en volume du métal[14].

NATURE DES ESPÈCES CHIMIQUES EN ÉQUILIBRE DANS UNE SOLUTION DE $MZnEt_4$

Tochterman[14] analyse le comportement général d'un organométallique RM en solution. Nous avons reporté dans le Schéma 1 les équilibres possibles *à priori* pour les composés étudiés.

SCHÉMA 1

ÉQUILIBRES POSSIBLES POUR $MZnEt_4$ EN SOLUTION



Nous avons essayé, par divers moyens (techniques physiques, calculs et estimations théoriques) de savoir quelles espèces sont susceptibles d'exister dans les diverses conditions d'utilisation des solutions de catalyseur.

Étude cryoscopique

La détermination de la masse vraie du composé organométallique nous permet de conclure à la présence ou à l'absence d'une association.

Rappelons que le diéthylzinc n'est associé ni en solution, ni comme liquide pur[5].

Nous avons mesuré l'abaissement cryoscopique ΔT dans le benzène, *à priori* favorable aux associations (exemple: les organolithiens).

TABLEAU 1

MESURES CRYOSCOPIQUES

Composé	Concentration (mole/l)	Masse trouvée	Masse calculée	Écart
$CaZnEt_4$	0.310	229 ± 8	221.45	7%
$CaZnEt_4$	0.210	234 ± 14	221.45	10%
$BaZnEt_4$	0.096	328 ± 24	318.71	13%
$BaZnEt_4$	0.038	330 ± 1	318.71	11%

L'association est donc à écarter, et il nous reste à considérer quatre phénomènes de dissociation caractérisée par leurs constantes d'équilibre $k_{\pm i}$ ($i = 1, 2, 3, 4$) (Schéma 1).

Résonance magnétique nucléaire

Généralités

Le spectre RMN d'une solution contenant un mélange de deux composés organométalliques Et_xM et Et_yM' présente souvent une coalescence des résonances individuelles en un groupe de pics absorbant à une valeur moyenne, les radicaux alcoyles s'échangeant rapidement entre les différents sites possibles.

Il existe alors une relation linéaire entre la résonance moyenne observée et le rapport des concentrations en Et_xM et Et_yM', rapport exprimé par la fraction du nombre de radicaux éthyles appartenant à l'un des métaux.

Si, en plus de l'échange des alcoyles, par l'intermédiaire d'une espèce déficiente en électrons, un troisième composé organométallique défini et stable se forme, cette relation linéaire disparait. La plus grande déviation entre la nouvelle courbe observée et la dite relation linéaire définit la composition effective du complexe formé[15]. Rappelons que si la RMN permet de calculer des limites pour les durées de vie moyenne d'une liaison métal–groupement alcoyle, elle ne permet que rarement l'élucidation du mécanisme de la réaction d'échange.

Réactions d'échange entre $ZnEt_2$ et MEt_2

La Fig. 1 montre l'aspect des spectres obtenus à 33° pour $SrZnEt_4$ dans l'anisole et le diméthoxyméthane. Ce sont des spectres aux signaux éthyles inversés, les groupements méthyles étant moins blindés que les groupements méthylènes. Nous observons un seul groupe de résonances éthyles bien résolues et aux raies fines: nous

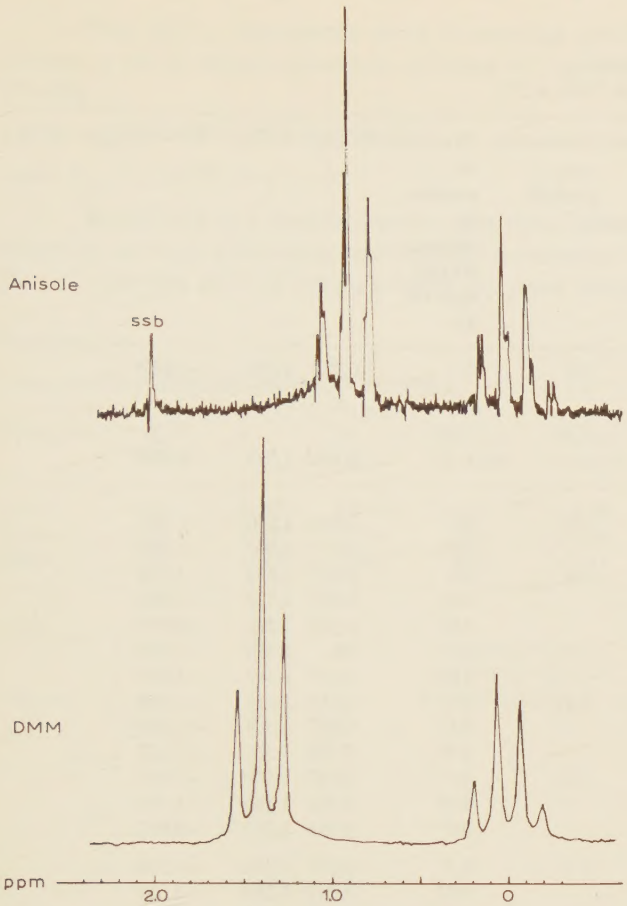


Fig. 1. Spectres RMN de $SrZnEt_4$ en solution dans l'anisole et le diméthoxyméthane (DMM).

sommes donc en présence d'un échange de groupements éthyles rapide.

Le Tableau 2 résume les déplacements chimiques $\delta(CH_2)$ et $\delta(CH_3)$ expérimentaux (δ en ppm), mesurés à 60 MHz pour les complexes alcalino-terreux en fonction du solvant et en fonction de la fraction du nombre de radicaux éthyles appartenant au zinc. Notons que les déplacements chimiques sont indépendants de la concentration dans le domaine de 0.1–2.5 mole/l.

Les dosages effectués ont montré qu'il existait un complexe 1/1 entre $ZnEt_2$ et MEt_2. Pour le mettre en évidence par RMN, il est indispensable de connaître $\delta(CH_2)$ et $\delta(CH_3)$ pour $ZnEt_2$ et MEt_2 purs (M = Ca, Ba, Sr). Ces donnees étant accessibles expérimentalement pour $ZnEt_2$, nous avons essayé de les calculer théoriquement pour les autres composés.

Bucci[16] a établi, pour les composés Et_nA dissous dans un solvant de faible constante diélectrique (l'éther par exemple) la relation suivante:

$$\tau(CH_2) = 11 - 1.0 \times E_A - 0.5 \times m \qquad (1)$$

avec $\tau(CH_2) = 10 - \delta(CH_2)$

TABLEAU 2

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES EXPÉRIMENTAUX
δ (en ppm) à 60 MHz, par rapport au TMS, à 33°.

Composé	Solvant	D du solvant (à 25°)	Concentration (mole/l)	Fraction du nombre de radicaux éthyles app. au Zn	$\delta(CH_2)$	$\delta(CH_3)$	$\Delta\delta=\delta(CH_2)-\delta(CH_3)$
$ZnEt_2$	Et_2O, C_6H_6 anisole THF		2.0	1	0.383	1.250	−0.867[a]
$ZnEt_2$		$D(ZnEt_2)$ 2.50		1	0.350	1.233	−0.883[b]
$CaZnEt_4$	C_6H_6	2.274	1.3	0.5	0.033	1.350	−1.317
				0.75	0.217	1.300	−1.083
	Et_2O	4.325	1.4	0.5	0.117	1.433	−1.316
				0.78	0.267	1.333	−1.066
				0.89	0.320	1.290	−0.970
	Anisole		1.5	0.5	0.0	1.350	−1.350
				0.65	0.117	1.317	−1.200
	Diméthoxy-éthane	7.20	1.8	0.5	0.217	1.615	−1.398
				0.65	0.267	1.508	−1.241
				0.85	0.330	1.358	−1.328
	THF	7.39	1.2	0.5	0.167	1.550	−1.383
				0.76	0.283	1.383	−1.100
				0.87	0.333	1.315	−0.982
$SrZnEt_4$	C_6H_6	2.274	1.2	0.5	−0.017	1.334	−1.350
				0.82	0.233	1.284	−1.051
	Et_2O	4.325	1.6	0.5	0.083	1.415	−1.332
				0.75	0.233	1.333	−1.100
				0.86	0.300	1.300	−1.000
$BaZnEt_4$	C_6H_6	2.274	0.9	0.5	−0.117	1.300	−1.317
	Et_2O	4.325	1.1	0.5	0.033	1.398	−1.365
				0.6	0.100	1.367	−1.267
				0.8	0.285	1.300	−1.015

[a] En accord avec réf. 19 et 20. [b] En accord avec réf. 20.

$\dot{E}_A$ = électronégativité de l'élement A, selon Pauling;
m = nombre de paires d'électrons libres sur A.

Les composés organométalliques MEt_2 ne possèdent pas de paire d'électrons libres, mais au contraire, une déficience en électrons. Il en résulte pour la relation (1):

$$\tau(CH_2) = 11 - 1.0 \times E_M + 0.5 \times m$$

ou $$\delta(CH_2) = 1.0 \times E_M - 1 - 0.5 \times m \qquad (2)$$

Nous tenons à remarquer que ce raisonnement est semiquantitatif et ne sert qu'à évaluer une variation relative des déplacements chimiques.

Pour MEt_2, nous avons $m = 1$; il convient toutefois d'en déduire le caractère ionique y de la liaison covalente carbone–M, contribution ionique calculée selon Pauling :

$$y = 1 - \exp\left[-\tfrac{1}{4}(E_{(Et)} - E_M)^2\right]$$

avec $E_{(Et)} = 2.10$ et $m = 1 - y$.

Rappelons que le caractère ionique varie beaucoup avec la constante diélectrique du solvant ; il faut donc tenir compte de la nature de ce dernier dans l'évaluation de y[13]. Une fois $\delta(CH_2)$ connu d'après (2), nous calculons $\delta(CH_3)$ selon la relation

TABLEAU 3

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES THÉORIQUES (EN PPM)

Composé	E_M[13]	y	m	$\delta(CH_2)$ (±0.05)	$\delta(CH_3)$ (±0.05)
$CaEt_2$	1.0	0.261	0.739	−0.37	+1.28
$SrEt_2$	1.0	0.261	0.739	−0.37	+1.28
$BaEt_2$	0.9	0.302	0.698	−0.45	+1.27

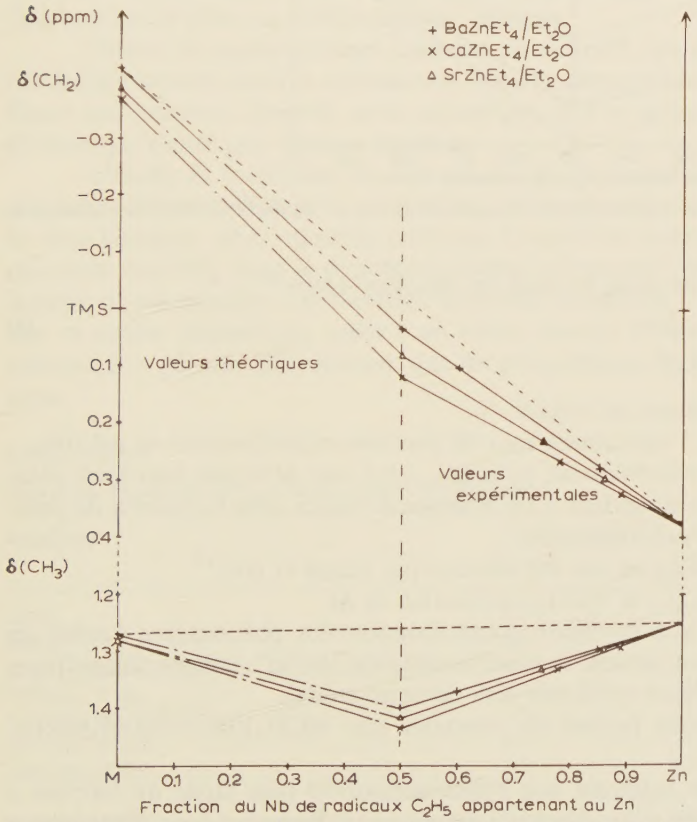


Fig. 2. Influence du rapport des concentrations en MEt_2 et $ZnEt_2$ sur les spectres RMN de $MZnEt_4$ en solution dans l'éther diéthylique (M = Ca, Sr, Ba).

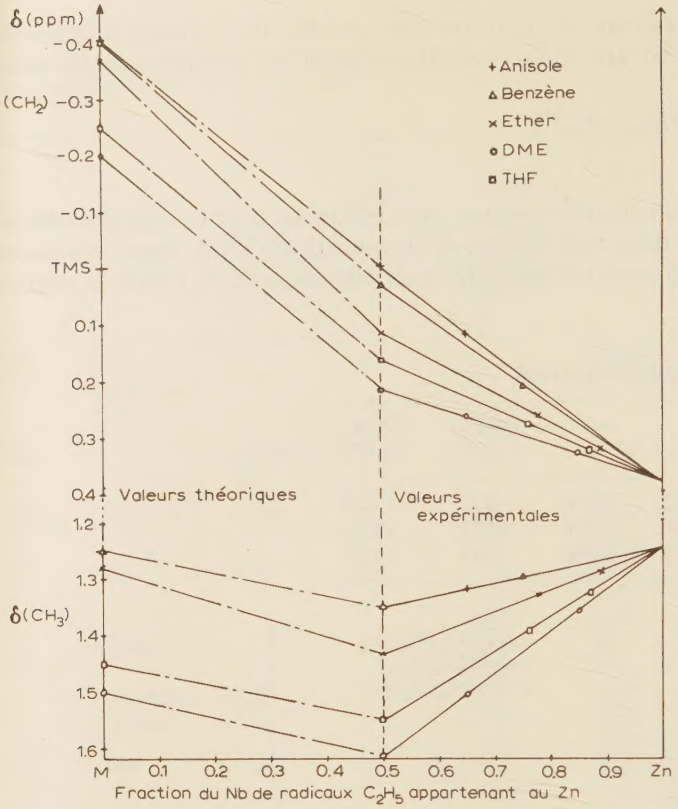


Fig. 3. Influence du rapport des concentrations en $CaEt_2$ et $ZnEt_2$ sur les spectres RMN de $CaZnEt_4$ en solution dans divers solvants.

de Brownstein[17], variante de la formule de Shoolery–Daily[18] :

$$E_M = 0.695 \times \Delta\delta + 2.1 \qquad (3)$$

avec $\Delta\delta = \delta(CH_2) - \delta(CH_3)$

Le Tableau 3 résume ces calculs.

Les Figures 2 et 3 reprennent tous les résultats expérimentaux et calculés.

Nous observons effectivement, pour $Et_{Zn} = 0.5$, une déviation maximale entre la courbe théorique correspondant à un échange d'éthyles sans formation de composé défini et la courbe expérimentale.

Des résultats analogues ont été obtenus par Smets et coll.[19].

Variation des $\delta(CH_2)$ et $\delta(CH_3)$ en fonction de M

Pour permettre une meilleure compréhension des phénomènes étudiés en RMN, représentons dès à présent la structure de l'ion $ZnEt_4^{2-}$ comme tétraédrique (structure qui sera d'ailleurs confirmée lors de notre étude).

Le Tableau 2 nous permet de constater que $\delta(CH_2)(Ba) > \delta(CH_2)(Sr) > \delta(CH_2)(Ca)$.

En effet, on peut supposer que l'électronégativité plus faible du baryum a pour action de repousser le nuage électronique entourant l'anion et donc, d'augmenter le blindage des protons. Nous observons, par conséquent un déplacement vers des

champs plus élevés. La relation de Bucci[16] citée plus haut est l'expression mathématique de cette évolution. Elle ne permet toutefois pas de différencier le comportement du calcium de celui du strontium, éléments ayant la même électronégativité dans toutes les échelles.

Une explication plus cohérente est fournie par la variation du pouvoir déformant en fonction du rayon cationique. En effet, l'augmentation du rayon cationique, en passant du Ca au Sr, entraine une diminution du pouvoir déformant et donc un blindage plus accentué des protons.

Quant à l'évolution de $\Delta\delta$, la formule de Brownstein[17] permet de vérifier: $\Delta\delta(Ba) > \Delta\delta(Sr) > \Delta\delta(Ca)$.

Nous remarquons que les radicaux CH_3 des groupements éthyles sont moins sensibles au changement du métal alcalino-terreux ou du solvant que les radicaux CH_2.

Variation de $\delta(CH_2)$ et $\delta(CH_3)$ avec la nature du solvant

Les déplacements chimiques $\delta(CH_2)$ et $\delta(CH_3)$ de $CaZnEt_4$ dans le benzène, l'anisole, l'éther diéthylique, le THF et le diméthoxyéthane sont reproduits sur la Figure 3. Nous constatons que l'augmentation de la constante diélectrique entraine un déblindage des protons. Ceux-ci sont déplacés vers des champs plus faibles. En effet, nous sommes en présence d'une solvatation de plus en plus importante; l'insertion du solvant entre les deux ions pouvant provoquer une variation de la densité électronique et donc un déblindage des protons.

Notons le comportement anormal du benzène; les déplacements chimiques très faibles mesurés dans ce solvant sont dus à l'anisotropie magnétique de ce solvant. En ce qui concerne l'anisole, nous constatons qu'il se comporte comme un solvant aromatique plutôt que comme un éther.

L'étude de l'influence du solvant est en désaccord avec les mesures qu'ont effectuées Oliver et Wilkie[21] sur $LiAlMe_4$. Ils constatent une évolution inverse dans la série benzène, éther, diméthoxyéthane. D'après ces auteurs, le fort déplacement chimique des CH_3 dans le diméthoxyéthane indique que l'espèce prédominante est la paire d'ions solvatée. Les radicaux méthyles du système $LiAlMe_4$, moins polarisables et moins volumineux, reliés à un atome central d'électronégativité supérieure, peuvent être affectés différemment que les groupements éthyles encombrés stériquement.

TABLEAU 4

VARIATION DE $J(H_2C{-}CH_3)$ AVEC LA NATURE DU SOLVANT

Composé	$J(H_2C{-}CH_3)$ (± 0.1)	$\Delta\delta$ (Hz)	$J/\Delta\delta$
$ZnEt_2$	8.5	51	0.167
$ZnEt_2$[18]	8.6	51	0.169
$ZnEt_2 \cdot Et_2O$, C_6H_6, THF, DME ou C_6H_5OMe	8.4	54	0.155
$MZnEt_4 \cdot C_6H_6$	8.2	76–82	0.105–0.098
$CaZnEt_4 \cdot C_6H_5OMe$	8.2	81	0.101
$MZnEt_4 \cdot Et_2O$	8.0	78–81	0.107–0.102
$CaZnEt_4 \cdot THF$	7.5	83	0.090 (spectre d'ordre 1)
$CaZnEt_4 \cdot DME$	7.5	84	0.089 (spectre d'ordre 1)

Notons enfin que Toppet et coll.[19] constatent une action des solvants sur $LiZnEt_3$ analogue à celle observée dans notre travail.

Mesures des couplages $J(H_2C-CH_3)$

Le tableau 4 montre la variation de J avec le solvant; notons l'indépendance de J en ce qui concerne le métal alcalino-terreux.

L'augmentation de la polarité du solvant entraîne une diminution de J. Des résultats analogues ont été trouvés pour l'aluminium et le gallium par Brownstein et coll.[17].

Mesures RMN à basse température

$CaZnEt_4$ dans le diméthoxyméthane. Nous observons un spectre du premier ordre dont les raies coalescent environ vers $-50°$ (Fig. 4), sans apparition de nouveaux

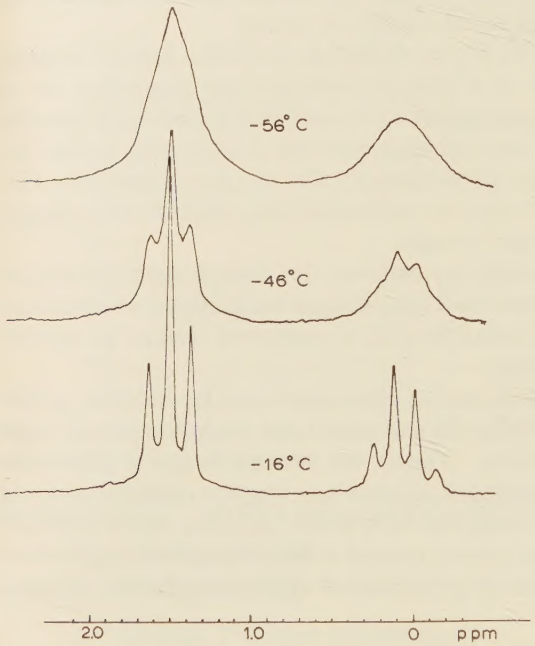


Fig. 4. Spectres RMN à différentes températures de $CaZnEt_4$ en solution dans le diméthoxyméthane.

pics. L'échange, bien que ralenti, se fait toujours à $-56°$. Ceci concorde avec l'hypothèse de l'existence d'une quantité importante d'ions solvatés. D'ailleurs Oliver et Wilkie[21] constatent un ralentissement de l'échange des radicaux méthyles pour $LiAlMe_4$ à $-50°$ dans le diméthoxyméthane.

$CaZnEt_4$ dans le cyclopentane. Le cyclopentane n'est pas susceptible de donner une solvatation appréciable et par là, d'améliorer la situation déficiente en électrons de *$CaZnEt_4$*. En abaissant la température, nous observons une coalescence des raies, puis se dessine une structure fine devenant de plus en plus nette au fur et à mesure que la température décroit (Fig. 5). Nous sommes en présence de composés définis, tout échange intermoléculaire étant exclu.

Le quadruplet centré à 0.633 ppm ne peut être attribué qu'à $\delta(CH_2)$ de $CaEt_2$ pur; nous trouvons d'ailleurs le quadruplet homologue de $ZnEt_2$ à l'endroit attendu,

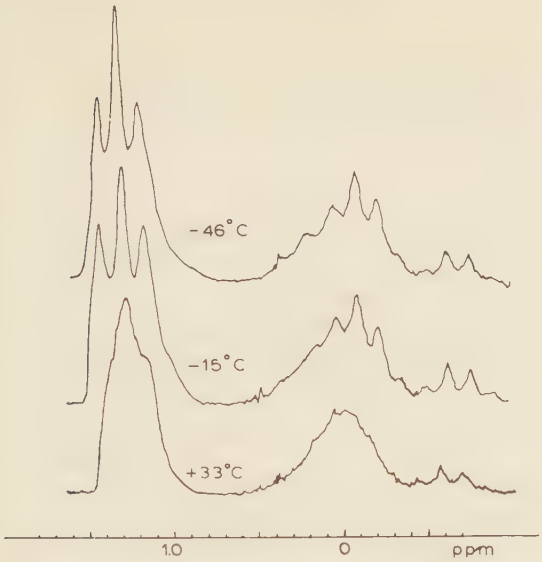


Fig. 5. Spectres RMN à différentes températures de $CaZnEt_4$ en solution dans le cyclopentane.

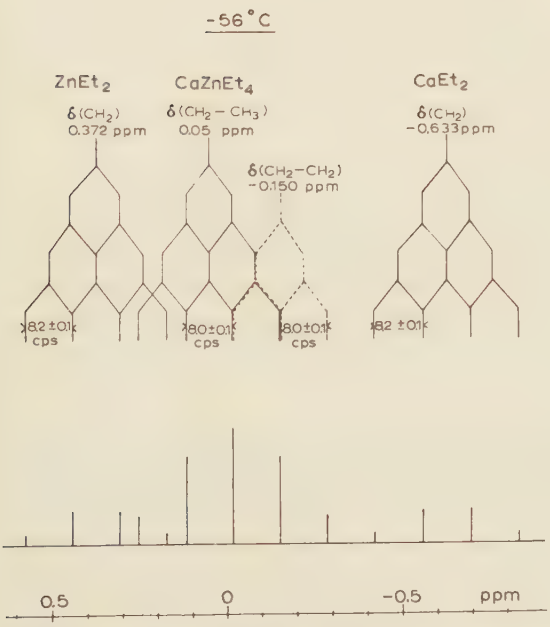
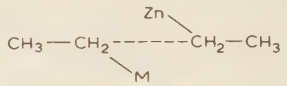


Fig. 6. Couplages $J[^1H(CH_3-CH_2)]$ et déplacements chimiques $\delta(CH_2)$ de $CaZnEt_4$ en solution dans le cyclopentane à $-56°$.

à 0.372 ppm. L'intégration de la surface des pics nous fournit le rapport $CaZnEt_4/(CaEt_2+ZnEt_2)=1.25$.

La Figure 6 montre que les résonances comprises entre -0.283 et -0.017 ppm peuvent être expliquées à partir de l'hypothèse d'un couplage du type:



Ceci nous permet de concevoir une délocalisation des électrons sur tous les atomes et donc la déficience, en électrons des liaisons. Le Tableau 5 montre l'excellent accord entre un jeu d'intensités calculées et les intensités observées.

Le triplet unique dû aux radicaux CH_3 de tous les composés organométalliques, démontre que les groupements méthyles sont peu affectés par l'environnement magnétique des groupements méthylènes; nous n'observons pas d'effet à longue distance.

TABLEAU 5

INTENSITÉS CALCULÉES ET OBSERVÉES

Valeurs positives			Valeurs négatives		
δ (ppm)	Intensités		δ (ppm)	Intensités	
	Trouvées	Calculées		Trouvées	Calculées
0.575	4	4	−0.017	40	40
0.442	11.7	12.1	−0.150	30.3	30.3
0.308	[a]	12.1	−0.283	10.1	10.1
0.254	[a]	10.1	−0.421	4	4
0.175	[a]	4	−0.558	11.5	12.1
0.117	25.8	30.3	−0.688	11.4	12.1
			−0.833	3	4

[a] Non mesurables.

Il résulte de ces expériences que, dans le cyclopentane $CaZnEt_4$ existe sous une forme limite ionique (selon Pauling); comme il s'agit d'une solution et non d'un solide ou d'un cristal, nous préférons dire que $CaZnEt_4$ forme des paires d'ions de contact en solution. Nous rejoignons la prévision de Thiele, qui considérait les complexes $MZnEt_4$ comme essentiellement ioniques[10].

Par analogie, rappelons que Gerteis et coll.[22] ont déterminé pour $LiAlEt_4$ une structure très asymétrique, complètement ionique.

Evaluation des vitesses d'échange

À partir des déplacements chimiques reportés sur les Figures 2 et 3, et à partir des mesures effectuées dans le cyclopentane, nous pouvons évaluer le temps moyen que passe un groupement éthyle sur un métal donné, avant l'échange. Ce temps est désigné par τ_e, et est égal à l'inverse de la constante de vitesse d'échange. D'après Gutowsky et Holm[15], nous avons:

$$\tau_e \leqslant 1/\pi[\nu^0(M)-\nu^0(Zn)],$$

$[\nu^0(M)-\nu^0(Zn)]$ représentant la variation des déplacements chimiques $\delta(CH_2)$ de MEt_2 et $ZnEt_2$ dans le milieu considéré.

TABLEAU 6

TEMPS DE VIE MOYEN DE LA LIAISON C–MÉTAL

Couple complexe/solvant	Limite supérieure de τ_e (sec)
$CaZnEt_4/Et_2O$	0.007
Sr/Et_2O	0.007
Ba/Et_2O	0.006
Ca/C_6H_6	0.007
Ca/THF	0.008
Ca/C_6H_5OMe	0.007
Ca/DME	0.009
Ca/C_5H_{10}	0.005

Nous remarquons la différence sensible entre le cyclopentane et le benzène, par exemple.

Bien que la valeur dans le cyclopentane soit la seule à avoir été déterminée avec précision, expérimentalement, nous pensons que les valeurs reposant sur des calculs sont assez conformes à la réalité.

En effet, Kaplan et coll.[3] ont trouvé pour le système Me_2Mg, Me_2Zn dans du THF, $\tau_e < 0.009$. Notons enfin le ralentissement considérable des échanges dans les solvants très polaires. Ceci est en accord avec l'hypothèse d'un déplacement des équilibres vers les espèces ionisées.

Conductimétrie

Étant dans l'impossibilité de déterminer les conductivités équivalentes limites Λ_0 de $MZnEt_4$ (M = Ca, Sr, Ba) dans l'éther diéthylique et dans le THF, nous n'avons pas pu exploiter nos résultats de conductimétrie à l'aide de la méthode de Fuoss[23,24].

Nous nous sommes alors adressés à l'équation de Fuoss permettant de calculer la constante de dissociation théorique.

$$K_{diss} = 3000/4\pi \cdot a^3 \cdot N \cdot \exp(-e^2/a \cdot D \cdot k \cdot T)$$

a = distance séparant les centres des deux ions;
N = nombre d'Avogadro (6.0238×10^{23});
D = constante diélectrique du milieu;
k = constante de Boltzmann ($= 1.3803 \times 10^{-16}$ erg/degré);
T = température absolue (°K).

TABLEAU 7

CONSTANTES DE DISSOCIATION CALCULÉES

Composé	K_{diss} (Et_2O)[a]		K_{diss} (Bz)[a] 25°	K_{diss} (THF)[a]	
	25°	0°		25°	0°
$CaZnEt_4$	3.33×10^{-17}	7.67×10^{-17}	3.53×10^{-33}	5.83×10^{-10}	9.34×10^{-10}
$SrZnEt_4$	1.56×10^{-16}	3.36×10^{-16}	7.32×10^{-32}	1.39×10^{-9}	2.18×10^{-9}
$BaZnEt_4$	1.43×10^{-15}	3.08×10^{-15}	6.40×10^{-30}	4.80×10^{-9}	7.19×10^{-9}

[a] Dimension K_{diss}: $cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot éq^{-1}$.

Le diamètre anionique de $ZnEt_4^{2-}$ a été évalué en comparant les longueurs de différentes liaisons zinc–élément d'électronégativité comparable à un éthyle dans une configuration tétraédrique[25]. Les rayons cationiques de Ca, Sr, Ba sont donnés par Stokes[26].

Les constantes de dissociation calculées ont été reportées dans le Tableau 7. Elles indiquent un pourcentage très faible d'ions libres.

Spectres ultraviolets

Nous avons pris les spectres des complexes en solution dans le benzène et le THF.

Dans un mélange C_6H_6/THF (10/90) et dans du THF pur, nous observons l'apparition d'une autre bande très faible à 370 nm. Toutes les intensités d'absorption varient avec la température, mais à défaut d'un dispositif de thermostatation à basse

TABLEAU 8

SPECTRES UV DE $MZnEt_4$

	λ_{max} (nm)	ε (cm^2/mole)
$CaZnEt_4/C_6H_6$	352	6.3 ± 1.0
$SrZnEt_4/C_6H_6$	345	17.5 ± 1.5
$BaZnEt_4/C_6H_6$	332	49.0 ± 2.0

température, nous n'avons pas pu mesurer les spectres significatifs. Ces résultats appellent divers commentaires.

La présence d'une bande d'absorption, en milieu THF, vers 370 nm, concorde remarquablement bien avec les résultats obtenus par Hogen–Esch et Smid[27]; il ne peut s'agir que de la formation de paires d'ions solvatées et séparées par le solvant. La séparation des charges par le solvant provoque un effet bathochrome, indépendant de la nature du métal alcalino-terreux.

Aucune explication satisfaisante n'a été donnée pour les déplacements de λ_{max}, quand on passe d'un métal à l'autre, dans un même groupe.

Le déplacement vers les courtes longueurs d'onde (effet hypsochrome) observé en passant du Ca au Ba est en opposition avec l'évolution des fluorényls alcalins[27]. Warhust et coll.[28] ont étudié en UV les dérivés alcalins et alcalino-terreux de la benzophénone. M'Bzp ainsi que $MBzp_2$ induisent un effet bathochrome alors que MBzp donne un effet hypsochrome.

Les charges respectives des cations et anions pourraient jouer un rôle décisif. Husch et Rowlands[29] ont de plus montré que dans certains spectres de composés organométalliques une transition peut être fonction du cation alors qu'une autre en est indépendante. Nous ne pouvons donc pas tirer de conclusions définitives à partir des déplacements de longueurs d'ondes observés. Quant aux coefficients d'absorption molaires ε, la délocalisation dans $MZnEt_4$ est insuffisante pour que le chromophore soit comparable à un système contenant une double liaison ou un carbonyle par exemple.

CONCLUSIONS

Reconsidérons le schéma 1. Les mesures cryoscopiques nous permettent d'éliminer les phénomènes d'association. Nous restons donc en présence des équilibres:

$$\underset{\text{composés purs}}{MEt_2 + ZnEt_2} \rightleftarrows \underset{\text{complexes}}{MZnEt_4} \rightleftarrows \underset{\text{paire d'ions de contact}}{M^{2+}ZnEt_4^{2-}} \rightleftarrows \underset{\text{ions libres}}{M^{2+} + ZnEt_4^{2-}} \rightleftarrows \underset{\text{paires d'ions solvatées}}{M^{2+}//ZnEt_4^{2-}}$$

(A) (B) (C) (D) (E)

La RMN nous a donné de précieux renseignements sur les espèces en équilibre.

Dans les solvants de constante dipolaire faible, nous avons observé (A) et (C). L'espèce covalente (B) ne représente donc probablement que l'intermédiaire déterminant la vitesse d'échange bimoléculaire (A) $\rightleftarrows$ (C). Quant à la formation des paires d'ions solvatées, la vitesse dépend du passage par les ions solvatés; la spectrophotométrie UV montre qu'elle croît sensiblement avec l'augmentation de la constante diélectrique du solvant.

Dans les solvants polaires, essentiellement Et_2O et THF, dans notre cas, la proportion des espèces ioniques est plus importante. Ceci se traduit par les déplacements chimiques et les couplages différents en RMN et par l'apparition d'une nouvelle bande en UV.

Les résultats de nos mesures et une étude effectuée sur un produit analogue, à savoir $(AlEt_4)_2$[30] semblent indiquer une structure tétraédrique pour $ZnEt_4^{2-}$.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Purification des solvants

Sur la rampe à vide (technique inspirée directement de celle utilisée par l'équipe de Bywater[31] (Fig. 7), nous disposons des solvants suivants: benzène, cyclohexane, cyclopentane, diméthoxyméthane. Le benzène (p.a. Merck), le cyclohexane (puriss. Fluka) et le cyclopentane sont traités à l'acide sulfurique concentré jusqu'à disparition de coloration avec cet acide; ensuite, ils sont lavés à la soude concentrée, à l'eau distillée et séchés sur chlorure de calcium. Ces solvants, ainsi purifiés, sont mis au contact d'un alliage Na–K, distillée sur une colonne à remplissage (anneaux Dixon) et, recueillis sur hydrure de calcium. Soigneusement dégazés sur la rampe à vide, chaque solvant est distillé sur paroi froide, dans un tube gradué contenant du n-butyllithium pour y être conservé (T, Fig. 7).

Le diméthoxyméthane (DMM) est mis au contact d'un alliage Na–K, distillé sur une colonne à remplissage et recueilli sur hydrure de calcium. Dégazé sur la rampe à vide, le DMM est distillé sur paroi froide dans un ballon contenant un miroir de Na et un peu de benzophénone. Nous observons successivement l'apparition d'une couleur bleue intense (due à la dissolution du sodium) à basse température, puis une coleur violette due au couple benzophénone sodium. L'obtention de ces deux couleurs est un critère de pureté pour les éthers.

Toutes les purifications sont contrôlées par chromatographie en phase gazeuse[32] et spectroscopie UV.

Préparation des complexes $MZnEt_4$

Le principe d'obtention des solutions de $MZnEt_4$ (M = Ca, Sr, Ba) dans l'éther diéthylique est décrit par Gilman et coll.[5,6,7]. Nous avons réalisé une préparation entièrement sous vide dans l'appareil décrit sur la Figure 8, ceci dans le but d'éviter toute hydrolyse ou formation d'alcoxydes solubles.

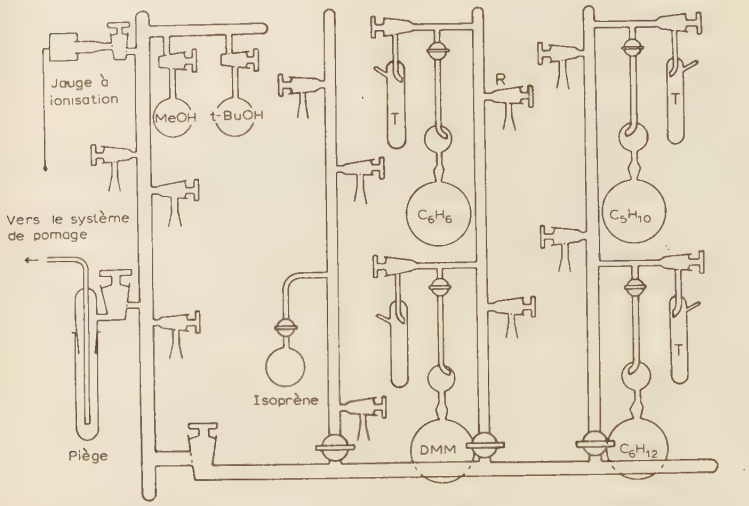
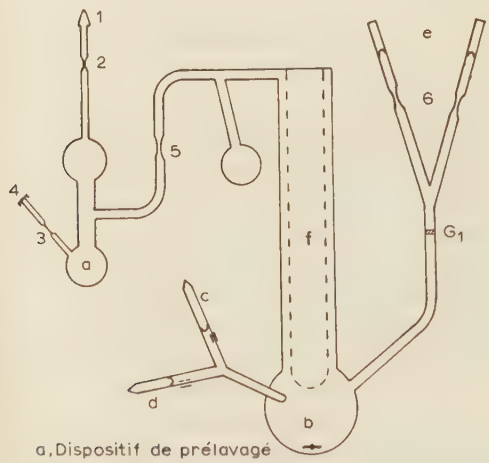


Fig. 7. Schéma de la rampe à vide.



a, Dispositif de prélavage
b, Ballon de réaction
c, $ZnEt_2$
d, Métal râpé
e, Parois fragiles recueillant les produits
f, Réfrigérant

Fig. 8. Appareil de préparation de $MZnEt_4$.

Préparation du diéthylzinc

Le diéthylzinc est préparé d'après Noller[33], en faisant agir un mélange de

bromure et d'iodure d'éthyle sur un couple Cu–Zn. Le produit deux fois redistillé à pression normale est finalement distribué sous vide dans des tubes munis de parois fragiles ou dans des bulbes fragiles.

Conditionnement du métal alcalino-terreux

Les calcium (Koch and Light; 99,99%) baryum et strontium (Fluka; puriss.) en lingots sont râpés en copeaux dans une boite à gants et transférés sous atmosphère d'azote dans des tubes munis de parois fragiles soigneusement séchés. On procède ensuite à un dégazage poussé (10^{-6} mm Hg) en chauffant à 100° environ avant de sceller les tubes.

Préparation de $CaZnEt_4$

L'appareil utilisé (Fig. 8) est constitué d'un système de prélavage (a) (utilisé dans toutes nos manipulations sous vide poussé) et de l'appareil de préparation proprement dit.

Le mode opératoire est le suivant:

L'appareil est raccordé à la rampe à vide (R, Fig. 7) par l'intermédiaire d'un rodage mâle (1, Fig. 8). Lorsque le vide atteint une valeur de l'ordre de 10^{-5} mm Hg, nous fermons le robinet (R, Fig. 7). Par l'intermédiaire d'un capuchon à jupe rabattable (4, Fig. 8), nous introduisons à l'aide d'une seringue hypodermique, une solution de n-butyllithium dans l'hexane (environ 3 ml). On scelle au niveau de l'étranglement 3 (Fig. 8) et on évapore l'hexane en mettant à nouveau l'appareil sous vide par l'intermédiaire du robinet R (Fig. 7) de la rampe. L'hexane étant évaporé, on admet par distillation dans le ballon a (Fig. 8) le benzène se trouvant sur la rampe. On scelle au niveau de l'étranglement 2 (Fig. 8).

Nous abordons à présent le prélavage de l'appareil de préparation. La solution benzénique de n-butyllithium est répartie dans tout l'appareillage, ceci dans le but de laver toutes les parois pouvant encore être contaminées par des traces d'eau et d'oxygène. Cette opération effectuée, la solution benzénique est réadmise dans le ballon a. Le benzène est alors distillé en b, puis l'appareil est retourné afin que le benzène s'écoule à nouveau en a. Cette opération est reproduite environ sept fois et a pour but d'éliminer les dernières traces de n-butyllithium pouvant se trouver dans l'appareil de préparation.

Nous distillons alors définitivement la quantité désirée de solvant en b et scellons en 5. L'appareil est à présent prêt pour les opérations ultérieures. Les parois fragiles en c et d sont brisées à l'aide de barreuaux magnétiques enrobés de verre permettant ainsi d'admettre en b, respectivement 0.4 mole de calcium et 0.1 mole de $ZnEt_2$. Nous chauffons alors ce mélange pendant deux heures de façon à ce que la température atteigne 90°. On maintient cette température pendant vingt minutes en refroidissant avec une circulation d'eau glacée. On laisse revenir le mélange à température ambiante et on l'agite pendant 48 heures. Le liquide surnageant le zinc formé et le calcium n'ayant pas réagi, se colore en brun-orange. Après filtration sur le verre fritté G1, le liquide est distribué dans des tubes (e) munis de parois fragiles, qui sont alors scellés en 6. A partir de là, le liquide est distribué dans des bulbes fragiles. Ces derniers, contenant environ 1.5–2 ml de solution de catalyseur, sont pesés et prêts à l'usage.

Pour la détermination de la concentration, une partie aliquote (le contenu d'un bulbe par exemple) est hydrolysée et les hydroxydes alcalino-terreux formés sont dosés par H_2SO_4 $N/20$; le calcium et le zinc sont également titrés par complexo-

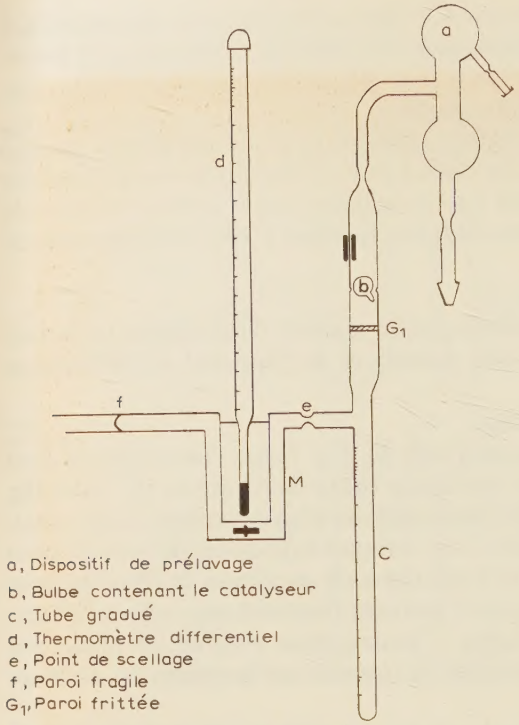


Fig. 9. Appareil de mesures cryoscopiques.

métrie au titriplex III (méthode et réactifs Merck). Dans tous les cas, l'accord entre les différents dosages est acceptable, l'erreur étant inférieure à 5%.

Mesures physiques effectuées sur les complexes

Cryoscopie. La Fig. 9 montre l'appareil utilisé. Après le prélavage usuel et la distillation du benzène, nous mesurons le volume exact de solvant dans le tube gradué (c), étalonné préalablement. En refroidissant la cellule de mesure (M) à l'eau glacée, nous traçons à l'aide d'un thermomètre différentiel (d) la courbe $T = f$ (temps) pour le benzène seul. Cette mesure est répétée cinq fois. Le bulbe de catalyseur (b) est ensuite cassé, la solution est filtrée sur une paroi frittée G_1, puis est admise en M, pour effectuer les mêmes mesures que précédemment. En fin de manipulation, on scelle en (e) puis on casse la paroi fragile (f), pour permettre le dosage du zinc et de l'alcalino-terreux. Connaissant l'abaissement cryoscopique ΔT, la concentration c (en g de soluté pour 1000 g de solvant) et la constante cryoscopique du benzène K ($K = 5.07$), nous déterminons la masse moléculaire et donc le degré d'association éventuel, à partir de la loi de Raoult:

$$M = K \cdot c/\Delta T$$

Spectres UV. Les spectres UV de solution de $MZnEt_4$ dans le benzène et le cyclohexane ont été tracés sur un spectrographe Cary I4 en utilisant un montage scellé muni d'une cuve et d'un "spacer" en quartz. Nous disposions des passages optiques de IO, 2, 1, 0.5 et 0.1 mm.

Spectres RMN. Les spectres RMN ont été obtenus en tubes scellés sur un appareil Varian A-60.

BIBLIOGRAPHIE

1 G. E. Coates and K. Wade, *Organo-Metallic Compounds*, Vol. 1, Methuen, Londres, 1967.
2 C. R. McCoy et A. L. Allred, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 912.
3 R. E. Dessy, F. Kaplan, G. R. Coe et R. M. Salinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1191.
4 D. A. Payne Jr. et R. T. Sanderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5324.
5 H. Gilman, R. N. Meals, G. O'Donnel et L. A. Woods, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65 (1943) 268.
6 H. Gilman, A. M. Haubein, G. O'Donnel et L. A. Woods, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67 (1945) 922.
7 H. Gilman et L. A. Woods, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67 (1945) 520.
8 J. A. Wanklyn, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 107 (1858) 125; 108 (1858) 67; 111 (1859) 234; 140 (1866) 211.
9 R. Rundle, *J. Phys. Chem.*, 61 (1957) 45.
10 K. Thiele et P. Zdunneck, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 331.
11 D. F. Martin et B. B. Martin, *Coordination Compounds*, McGraw-Hill, New York, 1964.
12 G. Wittig, *Angew. Chem.*, 70 (1958) 65.
13 H. O. Pritchard et H. A. Scinner, *Chem. Rev.*, 55 (1955) 745.
14 W. Tochtermann, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 355.
15 H. S. Gutowsky et C. H. Holm, *J. Chem. Phys.*, 25 (1956) 1228.
16 P. Bucci, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 252.
17 S. Brownstein, B. C. Smith, G. Ehrlic h et A. W. Laubengayer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3826.
18 P. T. Narasimhan et M. T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5983.
19 S. Toppet, G. Slinckx et G. Smets, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 205.
20 D. F. Evans et J. P. Maher, *J. Chem. Soc.*, (1962) 5125.
21 J. P. Oliver et C. A. Wilkie, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 163.
22 R. L. Gerteis, R. E. Dickerson et T. L. Brown, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 872.
23 R. M. Fuoss et F. Accascina, *Electrolytic Conductance*, Interscience, New York, 1958.
24 M. Szwarc, *Carbanions in Living Polymers and Electron Transfer Processes*, Interscience, New York, 1968.
25 *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Chemical Society, London, Spec. Publ. No. 11 and 18.
26 R. M. Stokes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 979.
27 T. E. Hogen-Esch et J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1857; 88 (1966) 307.
28 A. Mathias et E. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.*, 56 (1960) 455.
29 N. S. Hush et J. R. Rowlands, *Mol. Phys.*, 6 (1963) 201.
30 H. Lehmkuhl et W. Eisenbach, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 705 (1967) 42.
31 S. Bywater et J. Worsfold, *Can. J. Chem.*, 38 (1960) 1891.
32 B. Kaempf, *Thèse 3e Cycle*, Strasbourg (France), juin 1968.
33 C. R. Noller, *Org. Syn. Collective Vol.*, II, p. 184, Wiley, New York, 1943.